

酸化物浮遊選別捕集剤としての 部分硫酸化鰵油の研究

川 崎 晴 通

(Harumichi Kawasaki)

Abstract : Partially sulphated sardine oil as floatating collector.

The collective force of floatating collector relates to the numbers of C atome and double unions. The greater the numbers of C and double unions, is the greater the collective force of collectors.

Being added conc H_2SO_4 drop by drop into sardine oil the higher unsaturated oil only is sulphated, Treat it with alkali and acid, obtain highly unsaturated, high carbon esters as floatating collector.

1) 緒 言

酸化物を所謂浮遊選別法により選択的に浮遊せしめるための捕集剤としては、従来オレイン酸及リノール酸が良好であるとされている。⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾捕集剤は一種の界面活性剤であり、脂肪酸系について考えて見るならば其親水性基、親油性基及二重結合の数と位置により其捕集力が決定されると考えられ、⁽⁹⁾一般には捕集力は酸類が大きく、炭素数の増加、二重結合の増加と共に大きくなると考えられている。⁽⁵⁾

この意味から大豆油、ケシ油、等の乾性又は半乾性植物油混合脂肪酸より固体脂肪酸を除去したものが使用されたが、⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾著者は更に高分子高不飽和の脂肪酸として我国として比較的資源に恵れている鰵油に着目した。

鰵油は沃素価が大体 130~180 程度であり多量の多臭化物を作り、高度不飽和酸の含有量が多い。又脂肪酸の炭素数も18以上のものの含有量が多い。⁽⁶⁾従つて鰵油混合脂肪酸も良好な捕集剤と考えられるが、冷鹼化法に依つても、加水分解途中及分解后酸化をうけ易く長期の保存にたえ難い欠点がある。捕集剤の親水性基には、カルボキシル基以外に種々のものが考えられるが、著者は最も簡単に親水基を附与する方法として硫酸化を試みた。鰵油に濃硫酸を作用させるときは所謂硫酸化油を作る。

このものは湿潤性に富み其強力な耐硬水性と相まつて多年湿潤剤として使用されたが、捕集剤としては余りに親水力が強く其強力な乳化力を利用して適当量の油脂を加え、且強酸性溶液内で始めて捕集効果を表わしている。⁽⁷⁾

親水性基の減少を期待するために鰯油を不完全に硫酸化するとき、不飽和度に応じて漸次酸性硫酸エステルを作り未変化油と分離するから高度不飽和油の酸性硫酸エステルのみを集めることが出来、⁽⁹⁾ 弱酸性乃至アルカリ性溶液内でも捕集力を与えるものと考え本実験を試みた。

2) 鰯油の部分硫酸化

鰯油としては長崎合同罐詰会社提供のものをを使用した。硫酸化にはそのまゝ濃硫酸を加える方法と、アルコール又は脂肪酸となして硫酸化する方法が考えられるが、酸化第二鉄による定性的なテストの結果はそのまゝ硫酸化したものが良好な結果を示したので本実験は直接鰯油を硫酸化する方法をとつた。

まづ鰯油50ccをエレンマイヤーフラスコにとりはげしく振盪しつつ⁽¹¹⁾水冷下にてピュシットより98%濃硫酸を1cc/分の割合で滴下し硫酸ソーダ飽和溶液内に静かに移し上液と下液とに分離した。此際振盪するときは一様な半樹脂状沈澱物を作り分離が困難となる。

各種硫酸化油の外観的性状は次の通りである。

Table 1 Partially sulphated sardine oil (1)

| No. | oil : H ₂ SO ₄ (vol) | Part | colour | reac temp | at 16°C after 4 month | |
|-----|---|-------|--------------|-----------|-----------------------|----------|
| 1 | 50 : 25 | upper | black | 86.0 | solid | solid |
| 2 | 50 : 20 | upper | dark blown | 58.7 | solid | solid |
| 3 | 50 : 15 | upper | blown | 48.5 | half lig | solid |
| 4 | 50 : 10 | upper | brown | 46.0 | liguid | solid |
| 5 | 50 : 5 | upper | blown yellow | 40.0 | liguid | solid |
| 6 | 50 : 25 | lower | black | 86.0 | solid | solid |
| 7 | 50 : 20 | lower | black | 58.7 | solid | solid |
| 8 | 50 : 15 | lower | black | 48.5 | solid | solid |
| 9 | 50 : 10 | lower | dark blown | 46.0 | half lig | half lig |
| 10 | 50 : 5 | lower | dark blown | 40.6 | liguid | liguid |

即ち上液は未反応油脂を多分に含み時間の経過と共に酸化物を生じ淡色を帯びてくるが、下液は其変化が少い。又氷＋食塩の寒剤を用い-10°Cに冷却しつつ硫酸化したものについては其捕集性は良好でなかつた。

上記の方法では硫酸化油と未反応油との分離は困難であり何れも時間の経過と共に酸化物を生じ捕集力が減退するが、硫酸添加量が油脂 100cc に対し 15cc 以下の場合には下記の如くすれば大体分離することができる。

即ち上記の如くして硫酸化したものに濃苛性ソーダ溶液を加えて強アルカリ性となし、はげ

しく振盪するときは、暗褐色の均一な懸濁液を作るから、更に希硫酸を加えて酸性となし、分液ロート内にて一夜静置するときは、上層より淡褐色部、黒色部、水溶液の三層に分離するから、黒色部分のみ分取すれば、目的の硫酸化油のみを得ることができる。

鰯油50ccに対し1~9ccの割合で上記の如く濃硫酸を添加し、アルカリ及酸処理を行つたものについての外観的性状は次の通りである。

Table 2. Partially sulphated sardine oil (2)

| No. | oil : H ₂ SO ₄ (vol) | upper : lower (vol) | colour |
|-----|---|------------------------|----------------------|
| 11 | 50 : 1 | 19 : 1 | blown yellow : black |
| 12 | 50 : 3 | 16 : 4 | blown yellow : black |
| 13 | 50 : 5 | 10 : 10 | blown yellow : black |
| 14 | 50 : 7 | 4 : 16 | blown : black |
| 15 | 50 : 9 | 0 : 20 | blown : blown black |

即ち鰯油50ccに対し濃硫酸5ccを添加したものが収量及分離の点から見て最も良好と考えられる。

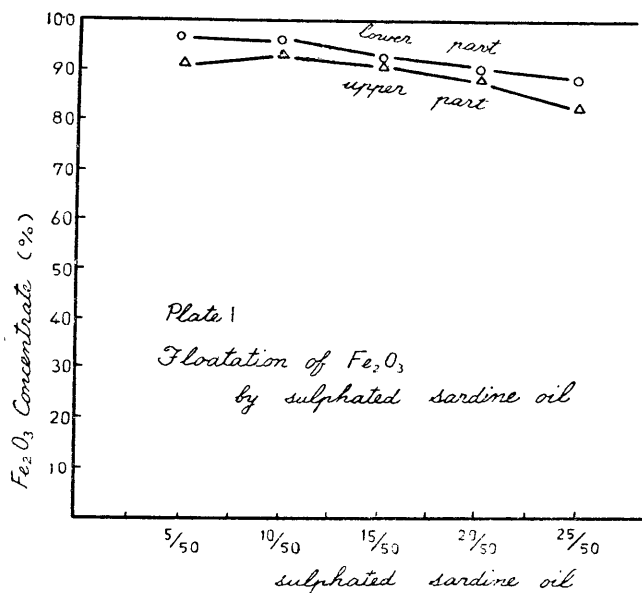
3) 単一酸化物に対する浮遊試験

硫酸化油はすべて0.1%o/w型エマルジョンとして使用した。⁽¹²⁾ 即ち秤量せる油脂を円筒型500cc液量計に移し水を加え、MS型浮遊選鉦試験機にて3000r.p.mの割合で攪拌した。エマルジョンを作り難いものに対しては少量の苛性ソーダ溶液を加え完全なエマルジョンとなした。前出の硫酸化油の場合下液は比較的容易にエマルジョン化するが、上液はエマルジョン化が困難である。

a) 酸化第二鉄に対する浮遊試験

試験機としてはMS型50g浮遊選鉦試験機を使用した。200mesh以下に篩分した酸化第二鉄粉末(試薬一級)10gを秤取し攪拌槽に入れ、水200ccを加え10分間予備攪拌后硫酸化油の0.1%エマルジョン5cc及起泡剤としてユーカリ油0.05gを加え更に水を加えて充し、10分間浮選を行つた。酸化鉄の浮遊状況を観察しつつ、炭酸ソーダ溶液及稀硫酸にてpHを調節しつつ、附着量最大の点で各硫酸化油についての捕集率の5回の平均値はPlate 1に示す通りである。(パルプ温度30~35°C)

即ち上液下液共硫酸化の程度の低いもの程捕集率が高いが前記の理由から50:5の硫酸化油が最も適当している様に思われる。



次に 50 : 5 硫酸化油について各 PH に於ける酸化第二鉄の捕集率は Plate 2 (a) に示す通りである。試薬の添加方法及浮選条件は Plate 1 の場合と同様であるがもし試薬の添加方法を次の如く行えば Plate 2 (b) の如くアルカリ性領域に於ても捕集率の低下は相当に防止できる。

即ち試料に水を加え 10 分間攪拌し更に炭酸ソーダを加えて 10 分間攪拌し捕集剤、起泡剤を加えて直ちに浮選を行うのである。

b) 数種の酸化物に対する浮遊試験

以上の試験から従来酸化物として比較的多く研究されている酸化鉄に対する捕集性が充分にあることが認められたので、その選択性を見るために数種の酸化物について浮選試験を行つた。試料は何れも 200 mesh 以下の一級試薬を用い前記同様に秤量した試料を攪拌槽に移し水 200cc を加え

10 分間攪拌し次に捕集剤及 PH 調節剤を加えて更に 10 分間攪拌し起泡剤を加えて浮選を行つた。

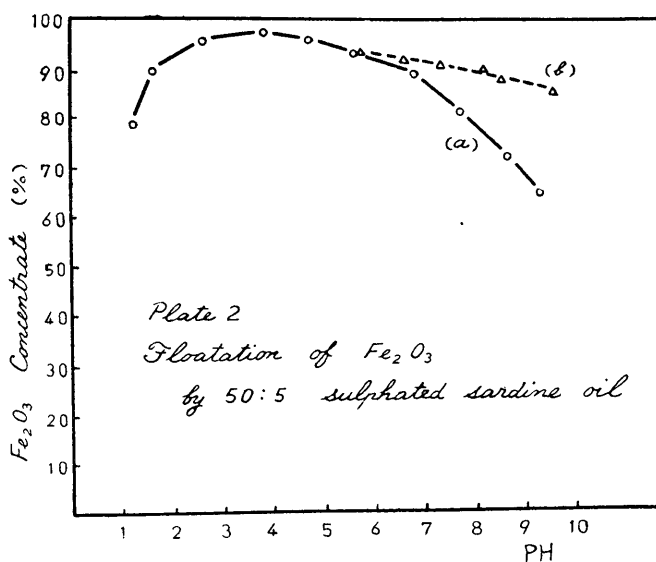
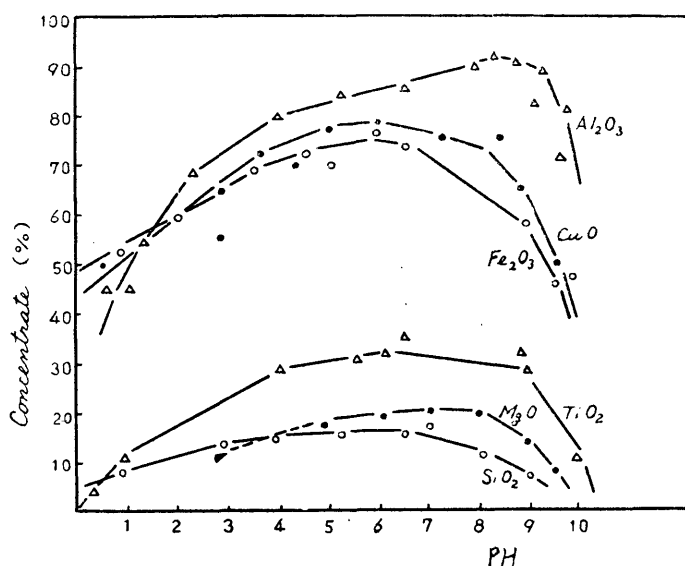


Plate 3
*Floatation of oxide
 by 50:5 sulphated sardine oil*



浮選状態は次に示す通り
 で Plate 3 に PH と捕集
 率の関係を示す。

パルプ濃度 3.3%(10g)

パルプ温度 15~20°C

試薬添加量

部分硫酸化油

0.003g(300g/T)

アミルアルコール

0.005g(500g/T)

pH調節剤

NaOH 及 H₂SO₄

起泡剤としてはユーカリ
 油、パイン油、及樟脳油等
 は或程度捕集性をもつてい

るために、⁽¹³⁾捕集性の殆んどないイソアミルアルコールを使用した。又 pH 調節剤として炭酸ソーダを使用するときは、あるものは塩基性炭酸塩をつくり、あるものは水酸化物をつくり、⁽¹⁴⁾、捕集状態に相異がでてくるので苛性ソーダを使用した。Plate 3 より明らかな如く本部分硫酸化鰯油は TiO₂、MgO、SiO₂ より Al₂O₃、CuO、Fe₂O₃ を分離するのに有効な捕集剤であり、特に Al₂O₃ については浮遊選鉱業者の熱望するアルカリ性領域に於ての優秀な捕集剤と考えられる。

4) 部分硫酸化油による陶磁器原料の浮遊脱鉄

一般に陶磁器原料の中には硫化鉄及酸化鉄として約 1.5% 以下の鉄分を含有している。硫化鉄は焼成により黒斑（俗称ホシ）を作るため、水簸によつて充分除去されない硫化鉄を含有する原料は陶磁器原料として使用できない。又酸化鉄は還元焼成により第一鉄となし青磁を形成させるが、この還元焼成のために熱効率は非常に悪く燃料消費量は膨大なものとなる。陶磁器原料の脱鉄には、塩素処理法⁽¹⁵⁾加圧水熱法⁽¹⁶⁾等が研究されているが設備の点に難点があり未だ実用化の域に達していない。浮遊選鉱法に依る脱鉄は設備の点に於ては有利であるが従来の研究は硫化鉄の浮遊除去に止り、従つて鉄分除去率もせいぜい50%以下であり、アルミナコロイド流失に原因すると考えられる可塑性の低下を来している⁽¹⁷⁾。

著者は前記の如く部分硫酸化鰯油が Al₂O₃ の良好な捕集剤である事から本部分硫酸化鰯油の実用性の可否の検討をかねて本実験を試みた。

Plate 3 からも明らかな如く pH8~8.5 に於て Al_2O_3 と Fe_2O_3 とは収率に相等の差がある。もし何らかの方法に依り比重差を併せて利用することができれば此差は一層大きくなることが考えられる。又陶磁器材料の成分の大半を占める SiO_2 については Fe、Cu、Pb、Zn、Ba、Ca 等の多数のイオンに依り活性化されるから⁽¹⁸⁾、相当量の浮遊を期待することができる。

a) 浮遊選鉱法に依る陶磁器原料の脱鉄

試料としては佐賀県泉山の廢石を使用した。化学成分及耐火度は次の通りである。⁽¹⁹⁾

| Ig. loss | SiO_2 | Al_2O_3 | FeO | TiO_2 | CaO | MgO | K_2O | Na_2O | SK |
|----------|----------------|-------------------------|------|----------------|------|------|----------------------|-----------------------|----|
| 3.74 | 78.20 | 14.06 | 1.19 | 0.12 | 0.56 | 0.43 | 2.50 | 0.62 | 27 |

陶磁器材料としての粒度は製品と原料により種々あるが、殆んどが 120mesh 以下であるので上記試料をフレッツミルで粉碎したものより篩分して使用した。

浮遊条件

パルプ濃度 10%(30g)

パルプ温度 15~20°C

試薬添加量

部分硫酸化油 0.015g (500g/T)

アミルアルコール 0.010g (333g/T)

消石灰 0.3g (10kg/T)

終点pH 8.0~8.5

パルプ濃度は5%より 15%迄試みたが 10%程度が良好な収率と脱鉄率を示した。又 SiO_2 の活剤兼 pH 調節剤としては陶磁器原料としての特質を考え消石灰を使用した。浮選方法は次の如く行い比重差を併用した。

秤量試料を M3 型 50g 浮遊選鉱試験機の攪拌槽に移し水 200cc を加え下部インペラーのみにて 10 分間攪拌し、次に捕集剤及消石灰を加え 10 分間攪拌し、下部インペラーを取外し起泡剤を加えて、上部インペラーを液面すれすれに位置せしめ、3000r.p.m にて浮選を行つた結果は次の通りである。

| | | |
|-------------------------|---|--------|
| 収 | 量 | 17.62g |
| 収 | 率 | 58.7% |
| Fe_2O_3 | | 0.27% |
| 鉄分除去率 | | 86.8% |

即ち従来の浮選脱鉄法に比べると格段の成績を示しているが、浮遊物及未浮遊物を静置した場合、鉄分の大部分とそうでない部分が、明確な二層に分れることを知り次の実験を行つた。

b) 浮遊条件附与水簸による陶磁器原料の脱鉄

普通の水簸法により精製を行う場合には粒子の沈降速度の差を利用するのであるから、粒度

が非常に制限されない限り比重差による分離は不完全となる。陶磁器原料の場合鉄分を含んだ層とそうでない層との境界は明らかでないが前述の如く浮遊状付与を行つたものは又異つた沈降性を示し、そのため境界線が明確になる。(a) と同一の状付にて状付のみを行い分液ロートに移し一時間静置后サイホンにて分離した結果は次の通りである。

| | (A) | (B) |
|--------------------------------|-------|-------|
| 收 量 | 17.8g | 22.3g |
| 收 率 | 59.4% | 74.4% |
| Fe ₂ O ₃ | 0.11% | 0.23% |
| 鉄分除去率 | 94.5% | 85.7% |

即ち水簾の特長として収率を大にすれば(B)の如く鉄分が増加するが水簾装置の改良によつて或程度は鉄分を増加することなしに収率を上げることは可能と考えられる。陶磁器業者は酸化焼成用の材料として鉄分0.1%以下を要求しているが本法により或程度目的を達したものと考えられる。(10)

5) 結 語

- a) 鰯油を部分硫酸化することにより、親水基をもつた高度不飽和油のみを分離できるが浮遊選鉱用捕集剤としては容積比にて15%以下の硫酸化油が良好である。
- b) 実用例として陶磁器原料の脱鉄を試みたが浮遊状付与水簾法による場合が最も良好な結果を示した。

尙本研究は昭和29年12月4日 日本化学会九州支部研究発表会にて発表したものである。

参 考 文 献

- (1) 満洲産原料による浮遊選鉱油 葛原 満洲冶金 (21) 41 306
- (2) 酸化鉄鉱の浮選 葛原 特許No169047 昭19.12.28
- (3) 鉄鉱の浮選 後藤 鉄と鋼 (29) 195 (1943)
- (4) 鉄鉱の浮選試薬 後藤 満洲冶金 4 (33) 1 1942)
- (5) 浮遊選鉱剤に於ける捕集性並起泡性と化学構造 堀田 日鉱 (58) 432 (1942)
- (6) 油脂化学及油脂各論 上野 697
- (7) 鉄鉱の改善 アース 特許No4606 昭26.8.20
- (8) 濃硫酸による魚油の精製 橋本 日水産 (52) 35 (1944)
- (9) 界面活生剤と其応用 山本 47
- (10) 特許出願中
- (11) 動植物油脂の硫酸化 寛本 特許No2786 昭26.5.26
- (12) 特殊浮遊選鉱法の改良 葛原 特許No163865 昭19.4.20
- (13) 浮遊選鉱法 (共立全書) 山口 106
- (14) 定性分析化学 高木 119
- (15) 塩素処理による窯業原料脱鉄試験 鈴木 工化 (54) 443 (1951)
- (16) 窯業原料の加圧水熱法に依る脱鉄 檜山 名工大 (3) 263 (1951)
- (17) 浮遊選鉱法に依る泉山並等石に含有する硫化鉄の除去並に坏土に應用試験 久原 佐賀窯試報 (4) 1 昭26
- (18) 浮 選 ゴーデイン (林雅樹訳) 359